



TITLE:

三角格子クラスター磁性体における多彩な電子物性(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

原口, 祐哉

CITATION:

原口, 祐哉. 三角格子クラスター磁性体における多彩な電子物性. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20202>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（理学）	氏名	原口 祐哉
論文題目	三角格子クラスター磁性体における多彩な電子物性		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、三角格子を有するクラスター磁性体における電子物性について報告したものである。クラスター磁性体は、特異な局所電荷揺らぎを有しており、この電荷揺らぎが磁性や格子と結合することにより様々な新奇物性が発現することが期待される。特に、$[A]M_3X_8$型構造は三量体が三角格子を形成するクラスター磁性体であり、その結晶構造から、金属と絶縁体の量子臨界点に近く、クラスター磁性体における新奇物性の開拓のフロンティアとなると考えられる。本論文では、$[A]M_3X_8$型構造を有する新規化合物の探索およびそれらの物性および電子状態について詳細に研究を行った。第一章を諸言とし、第二章では実験手法を述べ、第三章では各々の化合物における内容を述べている。第三章の主な内容は、(1)$Li_2InMo_3O_8$における磁気秩序状態および$Li_2ScMo_3O_8$におけるスピン液体状態、(2)Mo_3クラスター磁性体におけるボンドランダムネス誘起Valence bond glass状態、(3)新規クラスター磁性体 $Na_3A_2(MoO_4)_2Mo_3O_8$ ($A = In/Sc$) のトポケミカル法による合成、(4)クラスター磁性体Nb_3Cl_8における電荷不均化誘起非磁性化相転移である。</p> <p>(1)$Li_2InMo_3O_8$および同型の新物質$Li_2ScMo_3O_8$の試料合成を行い、磁化率・比熱の温度依存性および7Li、^{115}Inおよび^{45}Sc核のNMR測定を行った。帯磁率測定からいずれも強い反強磁性相関を有する化合物であることがわかった。また、7Li-NMRや比熱測定により、$Li_2InMo_3O_8$では三角格子反強磁性体に特徴的な120°構造の磁気秩序状態である一方で、$Li_2ScMo_3O_8$においては0.5 Kまで磁気秩序を示さないことを明らかにした。$Li_2ScMo_3O_8$において、比熱の極低温領域に温度に比例する有限のγ項が存在しており、本物質が有力なスピン液体化合物であることを示した。また、これらの物性の違いの起源について、微視的な結晶構造や^{115}Inおよび^{45}Sc-NMR測定から明らかになった電場勾配の違いから、局所電荷揺らぎが物性を支配するパラメータとなっている可能性を示した。</p> <p>(2)クラスター内の電荷揺らぎの大きさを制御するために、格子パラメータの制御を目的として $Li_2In_{1-x}Sc_xMo_3O_8$、フィリング制御を目的として$Li_2Sc_{1-x}Sn_xMo_3O_8$の合成を行い、それらの物性測定を行った。いずれにおいても、部分的に常磁性モーメントが消失するような振る舞いが観測された。このモーメント部分消失は類似物質の$LiZn_2Mo_3O_8$でも同様に観測されている。磁性および構造の関係性を考慮すると、このようなモーメントの部分消失は結晶構造の乱れによるボンドランダムネス効果によるものであると考えられる。三角格子上のボンドランダムネスによる価電子結合グラス状態は理論的にも予言されており、本系でも同様の現象が起きているものであると考えられ、強いスピンプラストレーションとランダムネスの効果によってもたらされたものであると考えられる。</p> <p>(3)アジ化物を用いた非溶液型インターカレーション法によって非磁性クラスター化合物$Na_2A_2(MoO_4)_2Mo_3O_8$にNaを挿入することで新しい三角格子クラスター磁性体$Na_3A_2(MoO_4)_2Mo_3O_8$の合成に成功した。帯磁率測定により、$S=1/2$の局在スピンの起因するCurie-Weiss則に従うような磁氣的性質を示すことがわかり、インターカレーションによりMoの価数を制御しMo_3クラスターの分子軌道上に不対電子を導入することに成功した。また、これらの化合物では強い反強磁性相関の存在にもかかわらず、0.5 Kまで磁気秩序が存在しないことが明らかとなった。結晶構造から、本系は$Li_2ScMo_3O_8$よりもさらに電荷揺らぎが大きいことが期待され、電荷揺らぎの効果がスピン液体状態を強く安定化させることが明らかになった。</p>			

(4)フラックス溶媒蒸発法によりクラスター磁性体 Nb_3Cl_8 の単結晶の合成に成功した。また、単結晶を用いた帯磁率測定により、常磁性状態から急激に非磁性へと変化する相転移を発見した。X線回折およびNMR測定結果の分析によって、この非磁性化は常磁性の $[\text{Nb}_3]^{8+}$ から非磁性状態の $[\text{Nb}_3]^{7+}$ および $[\text{Nb}_3]^{9+}$ へと電荷不均化することによって引き起こされていることが明らかとなった。またその電荷不均化は層間の電荷移動によって面内一様秩序状態になり、 $[\text{Nb}_3]^{7+}$ および $[\text{Nb}_3]^{9+}$ 層が交互に積層するというクーロン反発エネルギー的を損する特異な秩序状態となっていることが明らかになった。さらに、超音波処理により結晶サイズをナノスケールにまで小さくすることでその相転移が消失することがわかった。この特異な電荷不均化誘起非磁性化相転移は、クラスター磁性体に特徴的な二次元面内に凝縮した強い電荷-格子カップリングによりもたらされたと考えられる。

本研究成果は、クラスター磁性体におけるスピンや電荷揺らぎ、格子の不安定性などの競合・協奏効果により非常にバラエティ豊かな電子状態が実現することを明らかにし、クラスター磁性が物性研究における新たな指針となることが示された。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本申請論文は、三角格子を有するクラスター磁性体の合成、構造、物性についてまとめたものである。研究内容は4部から構成され、成果の概要は以下に示す通りである。

(1) $\text{Li}_2\text{A}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$)における物性研究を行った。磁化率、比熱などの巨視的な物性およびNMRによる微視的な研究により、両物質は同型の格子を有するにもかかわらず、 $\text{Li}_2\text{In}\text{Mo}_3\text{O}_8$ では約12 Kにて磁気秩序を示す一方で、 $\text{Li}_2\text{Sc}\text{Mo}_3\text{O}_8$ においては約112 Kという強い反強磁性相関を有しているにもかかわらず0.5 Kという極低温領域まで磁気秩序を示さないスピン液体状態となっていることを明らかにした。

(2) 上記の化合物における部分置換試料の合成を行い、物性研究をおこなった。置換試料において、温度減少に伴いスピンモーメントが部分的に消失する、非置換物質とは異なる磁気的な振る舞いが観測された。結晶構造および磁性の関係性から、このスピンモーメントの部分消失の振る舞いは、ボンドランダムネス誘起スピンスिंगレットガラスの形成によるものであることを見出した。

(3) トポタクティック反応により新規なクラスター磁性体 $\text{Na}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{A}=\text{In}, \text{Sc}$)の合成に成功した。 $\text{Na}_3\text{A}_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ はともに強い反強磁性相関を有しながら0.5 Kまで磁気秩序を示さないことがわかった。クラスター磁性体における基底状態をクラスター間およびクラスター内の結合距離をパラメータとして評価したところ、クラスター磁性体では広い範囲でスピン液体状態が安定であることを見出した。

(4) 塩化物クラスター磁性体 Nb_3Cl_8 の単結晶の合成に成功した。帯磁率測定により、 Nb_3Cl_8 は常磁性から非磁性状態への相転移を起こすことがわかった。また、 ^{41}Nb 核のNMRスペクトルおよびX線構造解析により、この相転移は常磁性の $[\text{Nb}_3]^{8+}$ から非磁性の $[\text{Nb}_3]^{7+}$ と $[\text{Nb}_3]^{9+}$ への電荷不均化によって引き起こされていることを明らかにした。

以上のように本論文は、新規に開発されたクラスター磁性体における興味深い物性を明らかにしたものであり、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期過程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降